

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 828 883

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

02 10426

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : C 07 C 69/675, C 09 D 175/04

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.08.02.

③0 Priorité : 21.08.01 JP 01250146.

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 28.02.03 Bulletin 03/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : KANSAI PAINT CO, LTD — JP.

⑦2 Inventeur(s) : ISAKA HISASHI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

⑤4 PRODUIT D'ADDITION-ESTERIFICATION D'ACIDE SUR ESTER GLYCIDYLIQUE, PROCÉDE DE  
PRÉPARATION D'UN TEL PRODUIT, ET COMPOSITION DURCISSABLE CONTENANT UN TEL PRODUIT.

⑤7 L'invention concerne des produits de réaction d'addi-  
tion-estérification d'un acide 2, 2-bis(hydroxyméthyl) alca-  
noïque sur un monoester glycidyle d'acide alcanoïque,  
lesquels produits peuvent être employés pour fabriquer des  
peintures, encres, colles, etc., sans solvant ou à faible te-  
neur en solvant, et présentent d'excellentes caractéristi-  
ques de compatibilité avec les agents durcisseurs et  
d'aptitude au durcissement.

L'invention concerne aussi un procédé permettant de  
préparer ces produits, dans lequel on fait fondre un acide 2,  
2-bis (hydroxyméthyl)alcanoïque avant de le mélanger avec  
un monoester glycidyle de manière à ce qu'ait lieu sélec-  
tivement une réaction d'addition du groupe carboxy sur le  
groupe glycidyle. Le produit ainsi obtenu ne contient pres-  
que pas de composants indésirables à masse molaire éle-  
vée.

L'invention concerne encore des compositions durcissa-  
bles qui contiennent un tel produit.

FR 2 828 883 - A1



**Produit d'addition-estérification d'acide sur ester  
glycidyle, procédé de préparation d'un tel produit,  
et composition durcissable contenant un tel produit**

La présente invention concerne des produits d'addition-estérification d'acide sur ester glycidyle, utilisables pour fabriquer des articles tels que peintures, encres, colles, etc., sans solvant ou à faible teneur en solvant, et présentant d'excellentes caractéristiques de compatibilité avec les agents durcisseurs et d'aptitude au durcissement. Cette invention  
5 concerne aussi un procédé permettant de préparer ces produits, ainsi que des compositions durcissables contenant un tel produit.

Pour des raisons écologiques, on s'est récemment tourné, dans le  
10 domaine des peintures, encres, colles, etc., vers la fabrication de produits à faible teneur en solvant. Pour réaliser ceci, on a envisagé d'utiliser un diluant réactif. D'autre part, on étudie aussi, à l'heure actuelle, des encres et des peintures contenant, comme constituants principaux, des composés à faible masse moléculaire comme des diluants réactifs ou des oligomères,  
15 en vue d'obtenir des produits à teneur en solvant très faible, voire nulle.

On a par exemple divulgué, dans le brevet US n° 4 314 918, l'idée consistant à mélanger à une composition d'enduction un diluant réactif qui présente une fonctionnalité d'au moins 2,0, un indice d'acide inférieur à 50 mgKOH/g, une teneur en composés non-volatils supérieure  
20 à environ 85 % et une viscosité Gardner-Holdt inférieure à Z<sub>10</sub>. Dans les brevets US n° 5 952 452 et n° 6 069 203, on donne des exemples d'oligomères comportant des groupes hydroxy (oligomères de type polyester-polyol ou polyéther-polyol), à mélanger avec une composition d'enduction à forte teneur en solides, ces oligomères étant préparés par réaction  
25 d'un ester glycidyle d'acide gras ramifié.

Mais en raison de leurs modes de préparation, les diluants réactifs et oligomères divulgués dans les brevets US mentionnés ci-dessus réagissent sans aucune sélectivité avec de nombreux groupes fonctionnels et forment donc en réagissant plus de composants qu'on n'en veut, ce qui entraîne une hausse de l'indice de polydispersité (rapport de la masse molaire moyenne en poids à la masse molaire moyenne en nombre) de la distribution des masses molaires, et par conséquent, une augmentation de la viscosité des produits, ce qui est gênant quand on veut fabriquer des produits à faible teneur en solvant.

10 Plus précisément :

a) dans une combinaison d'un polyol et d'un ester ou éther de glycidyle, les groupes hydroxy du polyol ne manifestent aucune sélectivité de réaction, et il se forme par conséquent des composants indésirables, par réaction d'un certain nombre de molécules d'ester ou éther de glycidyle sur une molécule de polyol ;

15 b) dans une combinaison d'un polyol et d'un anhydride d'acide, de manière similaire, les groupes hydroxy du polyol ne manifestent aucune sélectivité de réaction, et il se forme par conséquent des composants indésirables, par réaction d'un certain nombre de molécules d'anhydride d'acide sur une molécule de polyol ; et

20 c) dans une combinaison d'un ester ou éther de glycidyle et d'un hydroxyacide à haut point de fusion, la réaction doit être effectuée à haute température, et par conséquent, il se déroule, en plus de la réaction voulue entre le groupe glycidyle et le groupe carboxy, une réaction entre le groupe hydroxy et le groupe carboxy, et il se forme ainsi des composants indésirables à masse moléculaire élevée.

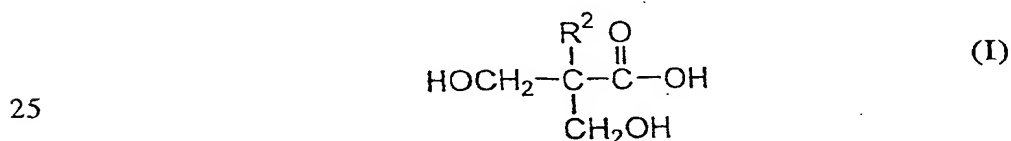
25 D'autre part, les polyéther-polyols et polycaprolactone-polyols, diluants réactifs bien connus, présentent les inconvénients d'être peu compatibles avec les agents de durcissement et de donner, lors du durcissement, des matières de faible dureté, en plus de celui, évoqué ci-dessus, de donner lieu à la formation de composants à masse moléculaire élevée.

30 La présente invention a pour but de proposer des produits de réaction d'addition-estérification d'acide sur ester glycidylique, comportant des groupes hydroxy, qui ne comportent presque pas de composants

indésirables à masse moléculaire élevée, qui présentent d'excellentes caractéristiques de réactivité et de compatibilité, et que l'on puisse employer dans la fabrication de peintures, encres, colles, etc., à forte teneur en solides ou à faible teneur en solvant. Cette invention a aussi pour but de proposer un procédé de préparation de tels produits d'addition-estérification à groupes hydroxy.

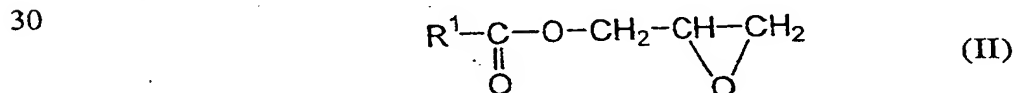
En résultat d'études approfondies visant à atteindre les buts indiqués ci-dessus, les auteurs de la présente invention ont découvert que les produits obtenus par réaction d'addition-estérification d'un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque dont la molécule comporte de 6 à 8 atomes de carbone (les hydroxyacides ainsi définis ont un point de fusion relativement bas) sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque dont la molécule comporte un groupe hydrophobe, non seulement peuvent être utilisés dans la fabrication de produits à forte teneur en solides ou à faible teneur en solvant, mais encore constituent des substances présentant d'excellentes caractéristiques de durcissabilité et de compatibilité. Les auteurs de la présente invention ont en outre découvert un procédé efficace de préparation de ces produits d'addition-estérification.

La présente invention a donc pour objet les produits que l'on obtient par une réaction d'addition-estérification d'un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I) :



dans laquelle  $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle comportant de 2 à 4 atomes de carbone,

sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque, de formule (II)

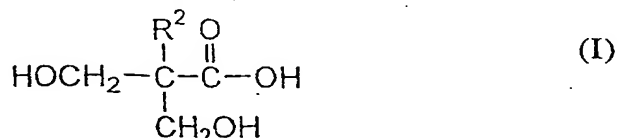


dans laquelle  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle comportant de 4 à 20 atomes de carbone,

et dont l'indice d'acide est inférieur ou égal à 20 mgKOH/g.

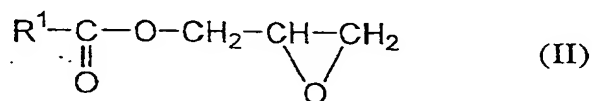
La présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation des produits d'addition-estérification mentionnés ci-dessus, procédé caractérisé en ce qu'on réalise une réaction d'addition-estérification d'un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I)

5



dans laquelle  $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle comportant de 2 à 4 atomes de carbone,  
sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque, de formule (II)

10



15

dans laquelle  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle comportant de 4 à 20 atomes de carbone,  
réaction que l'on fait se dérouler jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit obtenu devienne inférieur ou égal à 20 mgKOH/g.

20

Dans ce qui suit, on décrit la présente invention de façon plus détaillée.

25

L'une des caractéristiques de l'invention réside dans le fait qu'on emploie un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque dont la molécule comporte de 6 à 8 atomes de carbone, comme par exemple l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque. La molécule d'un tel composé réunit plusieurs groupes fonctionnels de réactivités différentes, à savoir deux groupes hydroxy et un groupe carboxy. Il est facile, en réalisant une réaction d'addition-estérification du groupe carboxy d'un tel acide bis(hydroxyméthyl)alcanoïque sur un alcanoate de glycidyle, de synthétiser n'importe quel produit voulu d'addition-estérification à groupes hydroxy.

30

On connaît déjà des procédés de préparation de polyols par réaction d'un hydroxyacide, dont la molécule comporte un groupe hydroxy et un groupe carboxy, sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque (cf. brevets US n° 4 314 918 et n° 5 693 723).

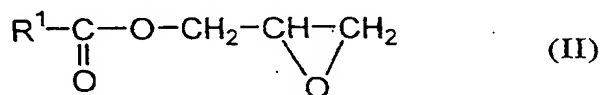
Mais les hydroxyacides que l'on emploie habituellement sont les acides glycolique, lactique, hydroxypivalique, 12-hydroxystéarique, malique, citrique, tartrique, 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique, etc. Parmi ces hydroxyacides, les acides glycolique, lactique, hydroxypivalique et 12-hydroxystéarique ne comportent qu'un seul groupe hydroxy dans leur molécule, et c'est par conséquent un composé à deux groupes hydroxy qu'ils donnent dans une réaction d'addition-estérification sur un alcanolate de glycidyle. Il en résulte que, si l'on emploie dans un article un tel produit d'addition-estérification en grande proportion, l'article durcit moins bien. D'autre part, pour les acides polycarboxyliques, comme les acides malique, tartrique et citrique, il se pose un problème de sélectivité au cours de la réaction. En outre, l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique présente un point de fusion assez élevé (150 °C), ce qui oblige à effectuer à haute température la réaction d'addition du groupe carboxy sur le groupe glycidyle de l'ester, avec le risque de voir se dérouler des réactions secondaires, d'une part entre le groupe hydroxy et le groupe carboxy, d'autre part entre le groupe hydroxy et le groupe glycidyle.

Selon cette invention, c'est un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque dont la molécule comporte de 6 à 8 atomes de carbone et qui présente un point de fusion relativement bas (par exemple de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque, dont le point de fusion vaut 110 °C) que l'on soumet, en tant que produit de départ, à une réaction d'addition-estérification sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque. Quand on emploie de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque, on peut en faire réagir le groupe carboxy sur le groupe glycidyle, même en l'absence de solvant, à une température relativement peu élevée, soit environ 110 °C ou plus. A une température aussi peu élevée, il est peu probable que des réactions secondaires, comme une réaction entre le groupe hydroxy et le groupe carboxy ou une réaction entre le groupe hydroxy et le groupe glycidyle, se déroulent au point de devenir gênantes, et la distribution des masses moléculaires du produit se rétrécit jusqu'à devenir très proche d'une monodispersion. On peut ainsi obtenir un produit d'addition-estérification d'acide sur ester glycidylique, comportant des groupes hydroxy, qu'on peut très bien utiliser pour fabriquer des articles à forte teneur en solides ou à faible teneur en solvant.

Comme exemples d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I), on peut mentionner l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque, l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)pentanoïque et l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)hexanoïque, la préférence allant à l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)-  
 5 butanoïque.

Une autre caractéristique de l'invention réside dans le fait qu'on emploie, en tant que partenaire de réaction pour l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque dont il est question ci-dessus, un composé glycidylique particulier, c'est-à-dire un monoester glycidylique d'acide alcanoïque.  
 10 On connaît beaucoup de composés dont la molécule comporte un groupe glycidyle. D'après les études menées par les auteurs de la présente invention, une réaction d'addition d'un groupe carboxy sur un éther de glycidyle ne peut que difficilement être stœchiométrique, et il en résulte qu'une partie des produits de départ reste sans réagir et forme une fraction de produits volatils, ce qui est gênant du point de vue de la baisse des émissions  
 15 de COV (composés organiques volatils).

Selon la présente invention, on fait réagir un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I), indiquée plus haut, sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque, de formule (II)



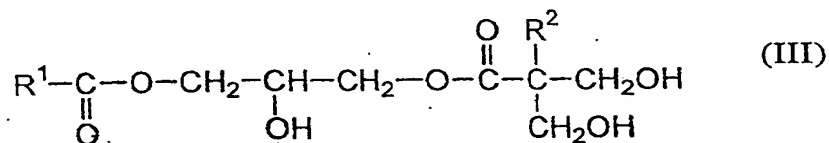
dans laquelle  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle comportant de 4 à 20 atomes de carbone, et de préférence, de 4 à 13 atomes de carbone.

Si, dans la formule (II) donnée ci-dessus,  $\text{R}^1$  comporte moins de 4 atomes de carbone, la polarité du produit à groupes hydroxy obtenu lors de la réaction d'addition-estérification devient trop élevée, ce qui peut le rendre moins compatible avec les durcisseurs et autres agents. Mais si  $\text{R}^1$  comporte plus de 20 atomes de carbone, il peut se faire que le produit à  
 30 groupes hydroxy obtenu lors de la réaction d'addition-estérification fournisse un matériau qui durcit moins bien. Il est préférable que le groupe alkyle, représenté par  $\text{R}^1$ , de cet alcanoate de glycidyle soit ramifié, plutôt que linéaire. En effet, un alcanoate de glycidyle de formule (II) donnée ci-dessus où  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle ramifié donne un produit d'addi-  
 35 tion-estérification de l'invention qui est plus compatible avec les durcis-

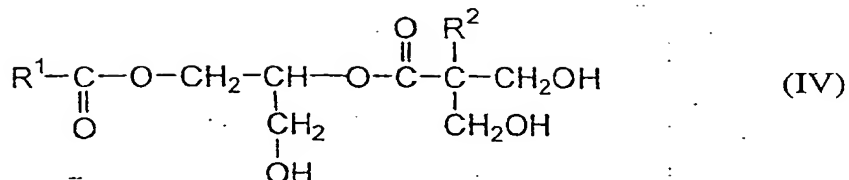
seurs et autres agents et qui fournit un matériau qui durcit bien davantage.

Comme exemples de monoesters glycidyliques d'acide alcanoïque de formule (II) donnée ci-dessus, on peut citer les esters glycidyliques des acides pivalique, hexanoïque, cyclohexanecarboxylique, 2-éthylhexanoïque, isononanoïque, décanoïque, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique et stéarique, ainsi que les produits de marques Cardura® E10 (produit qui est de l'ester glycidylique d'acide néodécanoïque, fabriqué par la société Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), Glydexx® N10 (produit dont le constituant principal est de l'ester glycidylique d'acide néodécanoïque, fabriqué par la société Exxon Mobil Corporation) et Araldite® PT910 (produit dont le constituant principal est de l'ester glycidylique d'acide néodécanoïque, fabriqué par la société Ciba-Geigy). On peut n'employer qu'un seul de ces composés, ou bien utiliser un mélange de deux de ces composés ou plus. Parmi les composés mentionnés ci-dessus, ce sont les esters glycidyliques des acides pivalique, cyclohexanecarboxylique, 2-éthylhexanoïque, isononanoïque et décanoïque, ainsi que les produits Cardura® E10, Glydexx® N10 et Araldite® PT910, que l'on préfère employer, car ils offrent un bon équilibre entre la compatibilité avec un durcisseur ou un agent similaire et la dureté du matériau durci formé à partir du produit à groupes hydroxy obtenu par addition-estérification.

Les produits d'addition-estérification d'acide sur ester glycidylique de la présente invention, qui comportent des groupes hydroxy, sont les produits d'une réaction d'addition-estérification d'un acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)alcanoïque, de formule (I) donnée plus haut, sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque, de formule (II) donnée plus haut. Ces produits doivent présenter un indice d'acide inférieur ou égal à 20 mgKOH/g, et de préférence inférieur ou égal à 10 mgKOH/g, et ils présentent d'habitude un indice d'hydroxyle qui vaut de 300 à 550 mgKOH/g, et de préférence de 350 à 530 mgKOH/g. Les principaux constituants d'un tel produit sont des composés correspondant aux formules suivantes (III) et (IV), dans lesquelles R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> ont les significations indiquées plus haut :







5 Si l'indice d'acide d'un produit d'addition-estérification de la présente invention vaut plus de 20 mgKOH/g, il se forme au sein de la résine des dépôts d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque n'ayant pas réagi, ce qui n'est pas souhaitable. Il est préférable qu'un produit d'addition-estérification de cette invention contienne aussi peu que possible d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque et de monoester glycidyle d'acide alcanoïque qui n'auraient pas réagi, et contienne également aussi peu que possible de produits de réaction secondaires. Il est préférable qu'un produit d'addition-estérification de la présente invention contienne au moins 80 % en poids, et mieux encore au moins 90 % en poids, de composés correspondant aux formules (III) et (IV) données ci-dessus.

Les composés de formules (III) et (IV) données ci-dessus sont des composés nouveaux qui n'ont jamais été décrits dans la littérature antérieure, et qui constituent donc une partie de cette invention.

20 C'est par le procédé décrit ci-dessous qu'on prépare les produits d'addition-estérification d'acide sur ester glycidyle de la présente invention, lesquels produits comportent des groupes hydroxy.

Selon cette invention, on commence par faire fondre un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I) donnée plus haut, puis on mélange la masse fondue ainsi obtenue avec un monoester glycidyle d'acide alcanoïque de formule (II) donnée plus haut, et l'on fait réagir le tout, en une réaction d'addition-estérification de l'acide sur le groupe glycidyle de l'ester, jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit de réaction devienne égal ou inférieur à 20 mgKOH/g. On obtient ainsi un produit d'addition-estérification d'acide sur ester glycidyle, qui comporte des groupes hydroxy.

Dans le procédé de préparation des produits de la présente invention, on chauffe jusqu'à le faire fondre un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque, de formule (I) donnée plus haut, qui présente un bas point de fusion et qui se dissout bien dans un solvant, comme par exemple de l'acide

2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque (point de fusion : 110 °C), puis on fait réagir la masse fondue résultante avec un monoester glycidique d'acide alcanoïque. En opérant ainsi, conformément à l'invention, on effectue cette réaction à une température assez basse pour empêcher le déroulement de réactions secondaires, car il est alors facile de maîtriser la réaction de manière à faire réagir sélectivement le groupe carboxy sur le groupe glycidyle. On peut ainsi préparer un produit d'addition-estérification d'acide sur ester glycidique, qui comporte des groupes hydroxy et qui se rapproche d'un triol monodispersé.

Lorsque l'on effectue une réaction d'addition-estérification d'un acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I) sur un monoester glycidique d'acide alcanoïque de formule (II), il est préférable que la température de réaction vaille à peu près de 110 à 140 °C, pour que l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque fonde bien, pour que la réaction d'addition-estérification de cet acide sur l'ester soit assez rapide, et pour qu'il y ait moins de risques de voir des réactions secondaires se dérouler ou le produit de réaction se colorer. On peut accélérer la réaction d'addition-estérification de l'acide sur l'ester en ajoutant au mélange réactionnel un catalyseur basique comme une amine, mais on court alors le risque d'obtenir un produit de réaction coloré. Il est donc préférable de réaliser la réaction en l'absence de tout catalyseur, afin d'obtenir un produit de réaction incolore ou peu coloré.

Selon le mode opératoire indiqué dans le brevet US n° 4 314 918, on ne fait pas fondre au préalable l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique, et c'est donc de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique solide qu'on mélange avec un monoester glycidique d'acide alcanoïque, en une seule fois, avant de faire réagir le tout. Mais l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique présente un point de fusion assez élevé, valant au moins 150 °C, et il est par ailleurs peu soluble dans les solvants, ce qui oblige à mener la réaction à haute température. De plus, comme c'est en une seule fois, d'après cette technique antérieure, que l'on mélange l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique avec le monoester glycidique d'acide alcanoïque, il se produit alors un dégagement de chaleur si important qu'il est difficile de bien maîtriser la température de réaction, et que par conséquent, l'on risque de voir se dérouler des réactions secondaires.

Selon le mode opératoire indiqué dans le brevet US n° 5 693 723, c'est en quatre fois, c'est-à-dire en quatre opérations distinctes d'addition, qu'on mélange de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique avec un monoester glycidylique d'acide alcanoïque. Mais si l'on suit ce mode opératoire, il y a des groupes glycidyle qui disparaissent pendant que la réaction se déroule, et par conséquent, en fin de réaction, l'indice d'acide ne diminue pas et la réaction ne progresse pas suffisamment.

Mais si l'on suit le mode opératoire de la présente invention, on chauffe jusqu'à le faire fondre un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque, puis on mélange la masse fondue résultante avec un monoester glycidylique d'acide alcanoïque, et l'on fait subir au mélange obtenu une réaction d'addition-estérification de l'acide sur l'ester glycidylique, à une température à la quelle les réactions secondaires ne peuvent pas avoir lieu. Du point de vue technique, le procédé de l'invention présente donc un grand avantage : le groupe carboxy réagit sélectivement sur le groupe glycidyle, ce qui empêche le produit d'atteindre une masse moléculaire trop élevée.

On peut soit chauffer l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque et le faire fondre seul, soit le dissoudre dans un solvant. Dans ce dernier cas, le solvant utilisé n'est pas soumis à des restrictions particulières, mais il est préférable qu'il ne réagisse ni avec les produits de départ, ni avec le produit de réaction. Il est en particulier avantageux d'employer comme solvants des esters ou des cétones qui peuvent dissoudre suffisamment bien l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque. Si l'on emploie un solvant pour réaliser la réaction du procédé de l'invention, on peut l'éliminer partiellement ou totalement, une fois la réaction terminée. Dans ce cas, il vaut mieux employer un solvant facile à éliminer. A cet égard, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle et la méthyl-isobutyl-cétone sont des solvants particulièrement indiqués. On peut aussi, quand on met en œuvre le procédé de l'invention, dissoudre l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque dans une solution, dans un solvant organique, d'une résine comme une résine acrylique ou une résine polyester, utilisable en tant que composant résine dans une peinture, une encre, une colle, etc., ou même dans une telle résine seule, sans addition de solvant organique, puis faire réagir l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque ainsi dissous avec le monoester glycidylique d'acide alcanoïque dont il est question plus haut.

Selon le procédé de l'invention, on fait réagir un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I) et un monoester glycidylique d'acide alcanoïque de formule (II), en des quantités telles que la proportion des groupes époxy du monoester glycidylique de formule (II) vaille de 0,8 à 1,5 équivalent, de préférence de 0,9 à 1,2 équivalent et mieux encore de 0,95 à 1,1 équivalent par équivalent de groupes carboxy de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I), et ce, afin qu'il reste le moins possible de produits de départ n'ayant pas réagi. Quand il reste dans le produit de réaction de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque qui n'a pas réagi, il peut y former des dépôts, et d'autre part, quand il reste dans le produit de réaction du monoester glycidylique d'acide alcanoïque qui n'a pas réagi, il s'y comporte comme un plastifiant ou un constituant volatil, ce qui n'est pas souhaitable.

De plus, selon le procédé de la présente invention, on fait réagir un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I) et un monoester glycidylique d'acide alcanoïque de formule (II), jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit d'addition-estérification devienne égal ou inférieur à 20 mgKOH/g, et de préférence, égal ou inférieur à 10 mgKOH/g, ceci afin d'empêcher la formation de dépôts d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque qui n'aurait pas réagi.

Les produits d'addition-estérification d'acide sur ester glycidylique obtenus selon le procédé de la présente invention, qui comportent des groupes hydroxy, contiennent, en tant que constituants principaux, des composés correspondant aux formules (III) et (IV) indiquées plus haut. D'habitude, un tel produit d'addition-estérification contient des composés qui correspondent à l'une et à l'autre de ces deux formules. Les proportions de ces deux types de composés dans le produit d'addition-estérification peuvent varier en fonction des conditions de réaction, mais ceci n'a pas vraiment d'importance car on estime que le but de l'invention est atteint quelles que soient ces proportions.

On peut facilement isoler les composés de formules (III) et (IV) à partir du produit de réaction et les purifier en opérant selon n'importe quel procédé habituel, comme une combinaison appropriée d'opérations d'extraction, de chromatographie, etc.

Il est préférable qu'un produit d'addition-estérification à groupes hydroxy obtenu selon le procédé de cette invention présente un indice d'hydroxyle valant de 300 à 550 mgKOH/g, et mieux encore, de 350 à 530 mgKOH/g, ceci pour des raisons d'aptitude au durcissement après combinaison du produit avec un durcisseur en une composition d'enduction durcissable, de compatibilité avec les durcisseurs, etc.

Les principaux constituants des produits d'addition-estérification de cette invention, c'est-à-dire les composés de formules (III) et (IV), comportent dans leur molécule, d'une part trois groupes hydroxy très réactifs, d'autre part un groupe hydrophobe qui les équilibre bien. Par conséquent, les produits de l'invention présentent à la fois, ce qui est remarquable, une bonne compatibilité avec les agents durcisseurs et une bonne aptitude au durcissement.

Les triols de formules (III) et (IV) mentionnées plus haut, qui sont les principaux constituants des produits de réaction d'addition-estérification d'acide sur ester glycidyle de cette invention, présentent une faible masse moléculaire, et par conséquent une faible viscosité, et en outre, ils présentent des indices d'hydroxyle élevés. Tout ceci fait que, quand on combine ces triols avec par exemple un durcisseur de type polyisocyanate, de viscosité généralement faible, dans le but d'en faire une composition d'enduction durcissable, il faut, pour harmoniser les nombres d'équivalents fonctionnels hydroxy et isocyanate au sein du mélange, mettre dans celui-ci plus de durcisseur polyisocyanate peu visqueux que dans le cas où l'on emploie une résine classique à faible indice d'hydroxyle, et il en résulte qu'on peut ainsi produire plus de composition durcissable peu visqueuse, ce qui est très avantageux dans le cadre de la fabrication d'articles à faible teneur en solvant.

C'est par conséquent avec grand profit que l'on peut employer les produits de réaction d'addition-estérification d'acide sur ester glycidyle obtenus selon la présente invention, en tant que compositions durcissables, dans le domaine des peintures, encres, colles, etc., pour fabriquer des articles tels que peintures, encres, colles, etc., sans solvant ou à faible teneur en solvant.

C'est donc un autre objet de la présente invention que de proposer des compositions durcissables qui contiennent un produit d'addition-estérification d'acide sur ester glycidyle de la présente invention, ainsi qu'un agent durcisseur.

5 Comme agent durcisseur à combiner avec un produit d'addition-estérification de la présente invention, on peut employer un agent dont la molécule comporte un groupe fonctionnel qui peut réagir avec un groupe hydroxy. Comme exemples de tels agents durcisseurs, on peut citer les polyisocyanates, les résines aminoplastes, les résines à groupes anhydride  
10 d'acide, les résines à groupes époxy et les résines à groupes alcoxysilyle. Parmi ces composés, ce sont les polyisocyanates et les aminoplastes qui conviennent particulièrement bien.

Les polyisocyanates dont il est question ci-dessus englobent aussi bien ceux dont les groupes isocyanate NCO ne sont pas "bloqués", et  
15 qui seront appelés par la suite "polyisocyanates non-bloqués", que ceux dont les groupes isocyanate sont "bloqués", et qui seront appelés par la suite "polyisocyanates bloqués".

Parmi les polyisocyanates non-bloqués, il y a les polyisocyanates organiques eux-mêmes, par exemple les diisocyanates aliphatiques  
20 comme le lysine-diisocyanate, l'hexaméthylène-diisocyanate et le triméthylhexane-diisocyanate, les diisocyanates alicycliques comme le xylène-diisocyanate hydrogéné, l'isophorone-diisocyanate, le méthylcyclohexane-2,4-diisocyanate, le méthylcyclohexane-2,6-diisocyanate, le 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl-isocyanate), et le 1,3-bis(isocyanatométhyl)-  
25 cyclohexane, les diisocyanates aromatiques comme le tolylène-diisocyanate, le xylylène-diisocyanate et le diphenylméthane-diisocyanate, et les polyisocyanates comportant trois groupes isocyanate ou plus, comme le lysine-triisocyanate. On peut aussi mentionner les produits d'addition des  
30 polyisocyanates organiques cités ci-dessus et de polyols, de résines polyester à faible masse moléculaire, d'eau ou de composés similaires, les polymères cycliques des diisocyanates organiques cités ci-dessus, comme les isocyanurates, et les produits d'addition, de type biuret, des diisocyanates organiques cités ci-dessus, ainsi que les copolymères de composés  
35 isocyanates à insaturation éthylénique, comme l'acrylate d'isocyanatoéthyle, le méthacrylate d'isocyanatoéthyle ou le m-isopropényle-cumène-

$\alpha$ -isocyanate, et d'autres composés à insaturation éthylénique.

Un polyisocyanate bloqué est un polyisocyanate du type décrit ci-dessus, mais dont les groupes isocyanate sont bloqués par un agent de blocage. Comme exemples appropriés d'agents de blocage, on peut mentionner ceux de type phénol, comme les phénol, crésol et xylénol, ceux de type lactame, comme les  $\epsilon$ -caprolactame,  $\delta$ -valérolactame,  $\gamma$ -butyrolactame et  $\beta$ -propiolactame, ceux de type alcool comme les méthanol, éthanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tertibutanol, éther monométhylique d'éthylèneglycol, éther monoéthylique d'éthylèneglycol, éther monobutylique d'éthylèneglycol, éther monométhylique de diéthylèneglycol, éther monoéthylique de diéthylèneglycol, éther monométhylique de propylèneglycol et alcool benzylique, ceux de type oxime, comme les formaldoxime, acétaldoxime, acétone-oxime, méthyl-éthyl-cétone-oxime, diacétyle-monoxime, benzophénone-oxime et cyclohexanone-oxime, et ceux de type à méthylène actif comme les malonate de diméthyle, malonate de diéthyle, acétylacétate d'éthyle, acétylacétate de méthyle et acétylacétone. On peut facilement bloquer les groupes isocyanate d'un polyisocyanate non bloqué en mélangeant celui-ci avec l'un des agents de blocage mentionnés ci-dessus.

On peut employer un seul de ces polyisocyanates ou en utiliser un mélange de deux ou plus.

Parmi les résines aminoplastes dont il est question plus haut, on peut citer par exemple les résines à groupes hydroxyméthyl-amino, qu'on obtient en faisant réagir sur un aldéhyde un composé aminé tel que mélamine, urée, benzoguanamine, acétoguanamine, stéaroguanamine, spiroguanamine ou dicyandiamide. On peut également mentionner les résines de mélamine à groupes hydroxyméthyle étherifiés par un ou plusieurs alcools, de préférence des monoalcools en  $C_{1-4}$ . Une résine qui convient particulièrement bien est une résine de mélamine dont on a étherifié au moins une partie des groupes hydroxyméthyle avec un monoalcool en  $C_{1-4}$ .

Pour préparer une composition durcissable de la présente invention, on mélange l'un avec l'autre un produit de réaction d'addition-estérification d'acide sur ester de glycidyle et un agent durcisseur, choisi parmi ceux qui sont mentionnés plus haut, en des quantités telles que le rapport du produit d'addition-estérification à l'agent durcisseur, en poids de ma-

tières solides, vaille de 80/20 à 20/80, de préférence de 70/30 à 30/70, et mieux encore de 60/40 à 35/65.

On peut en outre incorporer à une composition durcissable de l'invention, au besoin, un catalyseur de durcissement, un pigment et/ou un modificateur de viscosité. On peut employer les compositions durcis-  
5 sables de l'invention pour fabriquer des peintures, des encres, des colles, etc. On peut choisir, en fonction de la nature de l'agent durcisseur ou de l'application envisagée pour la composition, les conditions appropriées dans lesquelles on fera durcir une composition durcissable de l'invention.  
10 Par exemple, quand on emploie une telle composition durcissable en tant que peinture, il est recommandé de la faire durcir en la maintenant pendant 10 à 40 minutes à une température d'environ 100 à 180 °C.

Dans ce qui suit, on illustre l'invention de façon plus détaillée, à l'aide d'exemples et d'exemples comparatifs, Parties et pourcentages sont  
15 pondéraux, et les valeurs données pour l'épaisseur d'un film de revêtement sont celles que l'on mesure pour le film durci.

Préparation de produits de réaction d'addition-estérification  
20 d'acide sur ester de glycidyle

#### Exemple 1

Dans un réacteur équipé d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un dispositif de réglage de la température, d'un tube d'introduction d'azote  
25 et d'une ampoule à robinet, on introduit 296 parties d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque. On remplace par de l'azote l'air qui se trouve dans le réacteur, puis on chauffe l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque à 120 °C pour le faire fondre. On ajoute ensuite à cette masse fondue, goutte à goutte et en 2 heures, 490 parties du produit commercialisé sous la mar-  
30 que Cardura® E10 par la société Japan Epoxy Resin Co., Ltd. et principalement constitué par du néodécanoate de glycidyle, tout en maintenant la température à 120 °C. Quand l'indice d'acide du mélange réactionnel devient égal ou inférieur à 9 mgKOH/g, on met fin à la réaction. On obtient  
35 ainsi un produit (A-1) d'addition-estérification à groupes hydroxy (résine hydroxylée A-1).



Ce produit (A-1) présente une teneur en solides d'environ 98 %, une viscosité Gardner-Holdt à 20 °C de Z<sub>6</sub>-Z<sub>7</sub>, un indice de coloration de 1, un indice d'hydroxyle de 428 mgKOH/g, une masse molaire moyenne en nombre de 600, une masse molaire moyenne en poids de 610, et un indice de polydispersité ( $M_p/M_n$ ) de 1,02 (masses molaires moyennes déterminées par chromatographie par perméation de gel, même chose ci-après).

Les spectres de ce produit, obtenus lors d'analyses par spectrométrie infra-rouge, par spectrométrie de RMN du proton (chloroforme deutérié, température ambiante, 0 - 10 ppm) et par spectrométrie de RMN du carbone-13 (chloroforme deutérié, température ambiante, 0 - 200 ppm) sont donnés respectivement sur les figures 1, 2 et 3 annexées.

Les analyses par spectrométrie de RMN indiquent que ce produit (A-1) contient à peu près 22 % en poids du composé de formule (III) où R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>8-10</sub> et R<sup>2</sup> représente un groupe éthyle, et à peu près 75 % en poids du composé de formule (IV) où R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>8-10</sub> et R<sup>2</sup> représente un groupe éthyle.

### Exemple 2

Dans un réacteur identique à celui employé dans l'exemple 1, on introduit 296 parties d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque et 197 parties d'acétate d'isobutyle. On remplace par de l'azote l'air qui se trouve dans le réacteur, puis on chauffe le contenu du réacteur à 120 °C pour obtenir une masse fondue, à laquelle on ajoute ensuite, goutte à goutte et en 2 heures, 490 parties du produit Cardura® E10, tout en maintenant la température à 120 °C. Quand l'indice d'acide du mélange réactionnel devient égal ou inférieur à 9 mgKOH/g, on met fin à la réaction, puis on chasse l'acétate d'isobutyle par évaporation sous pression réduite. On obtient ainsi un produit (A-2) d'addition-estérification à groupes hydroxy (résine hydroxylée A-2).

Ce produit (A-2) présente une teneur en solides d'environ 98 %, une viscosité Gardner-Holdt à 20 °C de Z<sub>6</sub>-Z<sub>7</sub>, un indice de coloration de 1, un indice d'hydroxyle de 428 mgKOH/g, une masse molaire moyenne en nombre de 600, une masse molaire moyenne en poids de 610, et un indice de polydispersité ( $M_p/M_n$ ) de 1,02 .

Les analyses par spectrométrie de RMN indiquent que ce produit (A-2) contient à peu près 22 % en poids du composé de formule (III) où  $R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_{8-10}$  et  $R^2$  représente un groupe éthyle, et à peu près 75 % en poids du composé de formule (IV) où  $R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_{8-10}$  et  $R^2$  représente un groupe éthyle.

### Exemple 3

Dans un réacteur identique à celui employé dans l'exemple 1, on introduit 296 parties d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque et 197 parties de 3-éthoxypropionate d'éthyle. On remplace par de l'azote l'air qui se trouve dans le réacteur, puis on chauffe le contenu du réacteur à 120 °C pour obtenir une masse fondue, à laquelle on ajoute ensuite, goutte à goutte et en 2 heures, 490 parties du produit Cardura® E10, tout en maintenant la température à 120 °C. Quand l'indice d'acide du mélange réactionnel devient égal ou inférieur à 9 mgKOH/g, on met fin à la réaction. On obtient ainsi un produit (A-3) d'addition-estérification à groupes hydroxy (résine hydroxylée A-3).

Ce produit (A-3) présente une teneur en solides d'environ 77 %, une viscosité Gardner-Holdt à 20 °C de Q-R, un indice de coloration de 1, un indice d'hydroxyle de 430 mgKOH/g, une masse molaire moyenne en nombre de 590, une masse molaire moyenne en poids de 600, et un indice de polydispersité ( $M_p/M_n$ ) de 1,02 .

Les analyses par spectrométrie de RMN indiquent que ce produit (A-3) contient, si l'on ne tient pas compte du solvant, à peu près 23 % en poids du composé de formule (III) où  $R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_{8-10}$  et  $R^2$  représente un groupe éthyle, et à peu près 74 % en poids du composé de formule (IV) où  $R^1$  représente un groupe alkyle en  $C_{8-10}$  et  $R^2$  représente un groupe éthyle.

### Exemple comparatif 1

Dans un réacteur identique à celui employé dans l'exemple 1, on introduit 490 parties du produit Cardura® E10, puis on remplace par de l'azote l'air qui se trouve dans le réacteur et l'on chauffe le contenu du réacteur à 120 °C. On y ajoute ensuite, en 8 portions distinctes et en 2 heures, 296 parties d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque. Une fois terminée

cette addition, on maintient la température à 120 °C pendant 3 heures, puis on détermine l'indice d'acide du mélange réactionnel. Mais cet indice vaut encore 75 mgKOH/g, alors qu'il ne reste presque plus de groupes époxy. Lorsqu'on laisse refroidir le mélange réactionnel, il s'y dépose une grande  
5 quantité d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque.

#### Exemple comparatif 2

Dans un réacteur identique à celui employé dans l'exemple 1, on introduit 490 parties du produit Cardura® E10 et 67 parties d'acide 2,2-bis-  
10 (hydroxyméthyl)propionique, puis on remplace par de l'azote l'air qui se trouve dans le réacteur et l'on chauffe le contenu du réacteur à 130 °C. Au bout d'un moment commence un dégagement de chaleur, mais on maintient la température à 130 °C. On y ajoute ensuite, en 4 heures, 3 portions supplémentaires de 67 parties d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique. Une  
15 fois terminée cette addition, on maintient la température à 150 °C pendant 3 heures, puis on détermine l'indice d'acide du mélange réactionnel. Mais cet indice vaut encore 70 mgKOH/g, alors qu'il ne reste presque plus de groupes époxy. Lorsqu'on laisse refroidir le mélange réactionnel, il s'y dépose une grande quantité d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique.

20

#### Exemple comparatif 3

Dans un réacteur identique à celui employé dans l'exemple 1, on introduit 292 parties d'acide adipique. On remplace par de l'azote l'air qui se trouve dans le réacteur, puis on chauffe le contenu du réacteur à 150 °C  
25 pour obtenir une masse fondue, à laquelle on ajoute ensuite, goutte à goutte et en 2 heures, 490 parties du produit Cardura® E10, tout en maintenant la température à 150 °C. Quand l'indice d'acide du mélange réactionnel devient égal ou inférieur à 9 mgKOH/g, on met fin à la réaction. On obtient ainsi un produit (C-3) d'addition-estérification à groupes hydroxy (résine hydroxylée C-3).  
30

Ce produit (C-3) présente une teneur en solides d'environ 98 %, une viscosité Gardner-Holdt à 20 °C de Z<sub>6</sub>, un indice de coloration de 1, un indice d'hydroxyle de 176 mgKOH/g, une masse molaire moyenne en nombre de 800, une masse molaire moyenne en poids de 910, et un indice de  
35 polydispersité ( $M_p/M_n$ ) de 1,13.

### Préparation d'échantillons et tests

En opérant de la manière indiquée ci-dessous dans les exemples de préparation 1 à 4, on prépare des échantillons de peinture claire, dilués avec de l'acétate d'éther monométhyle de propylèneglycol de telle manière que leur viscosité à 20 °C, estimée à l'aide d'une coupe Ford n° 4, 5  
vaille 60 secondes, puis on fait subir des tests à ces échantillons.

#### Exemple de préparation 1

On mélange 100 parties de résine hydroxylée (A-1), obtenue 10  
selon l'exemple 1, et 150 parties du polyisocyanate fabriqué et commercialisé sous la marque Sumidur® N-3300 par la société Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd. On dilue ensuite le mélange résultant avec de l'acétate d'éther monométhyle de propylèneglycol, et l'on obtient ainsi une peinture claire dont la viscosité à 20 °C, estimée à l'aide d'une coupe Ford n° 4, 15  
vaut 60 secondes.

#### Exemple de préparation 2

On opère comme dans l'exemple de préparation 1, mais en remplaçant la résine hydroxylée (A-1) par de la résine hydroxylée (A-2), obtenue selon l'exemple 2, et l'on obtient ainsi une peinture claire dont la viscosité à 20 °C, estimée à l'aide d'une coupe Ford n° 4, vaut 60 secondes. 20

#### Exemple de préparation 3

On opère comme dans l'exemple de préparation 1, mais en remplaçant la résine hydroxylée (A-1) par de la résine hydroxylée (A-3), obtenue selon l'exemple 3, et en respectant la formulation indiquée plus loin, dans le tableau 1, et l'on obtient ainsi une peinture claire dont la viscosité à 20 °C, estimée à l'aide d'une coupe Ford n° 4, vaut 60 secondes. 25

#### Exemple de préparation 4 (comparatif)

On mélange 100 parties de la résine hydroxylée (C-3), obtenue selon l'exemple comparatif 3, et 62 parties du produit Sumidur® N-3300. On dilue ensuite le mélange résultant avec de l'acétate d'éther monométhyle de propylèneglycol, et l'on obtient ainsi une peinture claire dont la viscosité à 20 °C, estimée à l'aide d'une coupe Ford n° 4, vaut 60 secondes. 30  
35

#### Exemple de préparation 5 (comparatif)

On mélange 100 parties du produit de marque Placel<sup>®</sup> 303 (un polycaprone-polyol dont l'indice d'hydroxyle vaut 540 mgKOH/g et qui est fabriqué par la société Daicel Chemical Industries, Ltd.), et 190 parties de Sumidur<sup>®</sup> N-3300. Mais ces produits sont incompatibles, et l'on ne peut donc pas effectuer les tests.

On soumet des échantillons des peintures claires préparées selon les exemples de préparation 1 à 4 donnés ci-dessus à des tests d'évaluation de la dureté d'un film de revêtement et de la teneur en résidu de chauffage, tests réalisés selon les modes opératoires indiqués ci-dessous. Les résultats obtenus lors de ces tests sont présentés plus loin, dans le tableau 1.

#### Dureté d'un film de revêtement

Sur une feuille de fer-blanc, on étale une peinture claire, en s'y prenant de telle sorte que le film de revêtement soit épais de 40 µm après séchage, puis on cuit ce film en le maintenant pendant 30 minutes à 140 °C dans un four. Après avoir laissé le film de revêtement ainsi obtenu séjourner pendant 24 heures dans une salle à 20 °C, on en évalue la dureté à l'aide d'un appareil de mesure de dureté Knoop. Plus la valeur obtenue est grande, plus le film de revêtement est dur.

#### Teneur en résidu de chauffage (constituants non-volatils)

Dans un coupelle en aluminium, on met environ 0,5 g de peinture claire; puis on chauffe le tout pendant 1 heure à 110 °C. On calcule la teneur en résidu de chauffage à partir des résultats de pesées effectuées avant et après chauffage, d'après la formule suivante :

Teneur en résidu de chauffage (%) =  $[(P_2 - P_0)/(P_1 - P_0)] \times 100$   
dans laquelle

$P_0$  représente le poids de la coupelle en aluminium,  
 $P_1$  représente le poids total, avant chauffage, de la coupelle en aluminium et de la peinture claire,  
et  $P_2$  représente le poids total, après chauffage, de la coupelle en aluminium et de la peinture claire solidifiée.

Tableau 1

	1	2	3	4	5
Exemple de préparation					
Résine hydroxylée A-1	100				
5 Résine hydroxylée A-2		100			
Résine hydroxylée A-3			125		
Résine hydroxylée C-3				100	
Résine Placcel® 303					100
Sumidur® N-3300	150	150	150	62	190
10 AEMPG*	qs**	qs**	qs**	qs**	
Teneur en constituants organiques volatils (g/l)	204,9	203,7	209,7	243,2	
Teneur en constituants non-volatils (% pds)	81,0	81,1	80,6	77,4	
15 Dureté Knoop du film de revêtement	11,6	11,6	11,7	3,2	

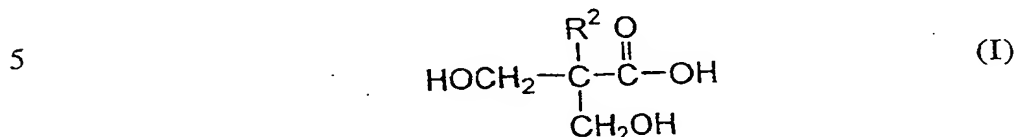
\* acétate d'éther monométhylque de propylèneglycol

20 \*\* quantité suffisante

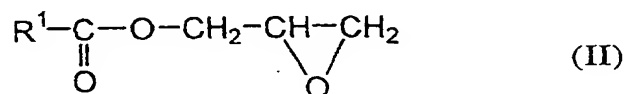
Comme le montrent clairement les exemples donnés ci-dessus, les produits de réaction d'addition-estérification d'acide sur ester glycidique, comportant des groupes hydroxy, de la présente invention peuvent très bien servir à fabriquer des compositions durcissables à faible teneur en solvant, et sont en outre bien compatibles avec les durcisseurs et confèrent une dureté satisfaisante aux films qu'ils forment. Par ailleurs, le procédé de préparation de la présente invention, dans lequel on fait fondre un acide 2,2-bis-(hydroxyméthyl)alcanoïque et l'on ajoute à la masse fondue ainsi obtenue un monoester glycidique d'acide alcanoïque, permet de maîtriser facilement la réaction et fait que le groupe carboxy réagit sélectivement sur le groupe glycidyle. Ce procédé permet donc de préparer un produit d'addition-estérification à groupes hydroxy, qui est en fait un triol pratiquement monodispersé.

## REVENDICATIONS

1. Produit de réaction d'addition-estérification d'un acide sur un ester glycidylique, caractérisé en ce qu'il s'agit du produit d'addition-estérification d'un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I)



dans laquelle  $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle comportant de 2 à 4 atomes de carbone,  
10 sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque, de formule (II)



dans laquelle  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle comportant de 4 à 20 atomes  
15 de carbone,  
et en ce que son indice d'acide est inférieur ou égal à 20 mgKOH/g.

2. Produit d'addition-estérification conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I) est de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)butanoïque.

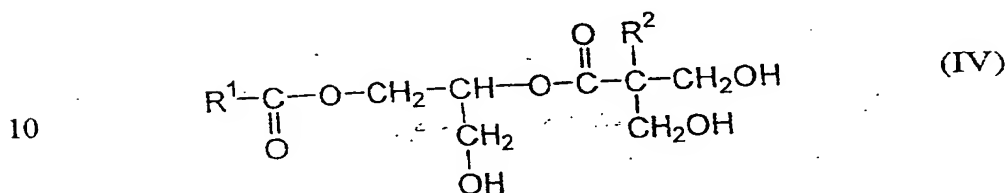
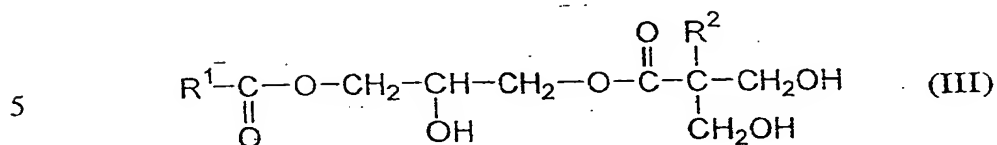
20 3. Produit d'addition-estérification conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la formule (II),  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle ramifié comportant de 4 à 13 atomes de carbone.

4. Produit d'addition-estérification conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que le monoester glycidylique d'acide alcanoïque, de  
25 formule (II), est choisi dans l'ensemble constitué par les esters glycidyliques des acides pivalique, hexanoïque, cyclohexanecarboxylique, 2-éthylhexanoïque, isononanoïque et décanoïque, et les produits Cardura® E10, Glydexx® N10 et Araldite® PT910.

5. Produit d'addition-estérification conforme à la revendication 1,  
30 caractérisé en ce que son indice d'acide est inférieur ou égal à 10 mgKOH/g.

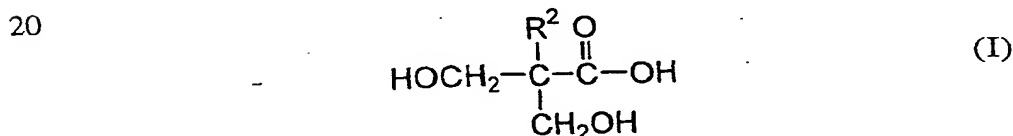
6. Produit d'addition-estérification conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que son indice d'hydroxyle vaut de 300 à 550 mgKOH/g.

7. Composé caractérisé en ce qu'il correspond à l'une des formules (III) et (IV) figurant ci-dessous :



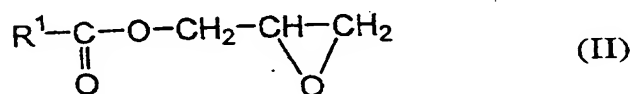
dans lesquelles  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle comportant de 4 à 20 atomes de carbone et  $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle comportant de 2 à 4 atomes de carbone.

8. Procédé de préparation de produits de réaction d'addition-estérification d'acide sur ester glycidylique conformes à la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise une réaction d'addition d'un acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I)



dans laquelle  $\text{R}^2$  représente un groupe alkyle comportant de 2 à 4 atomes de carbone,

sur un monoester glycidylique d'acide alcanoïque, de formule (II)



dans laquelle  $\text{R}^1$  représente un groupe alkyle comportant de 4 à 20 atomes de carbone,

réaction que l'on fait se dérouler jusqu'à ce que l'indice d'acide du produit obtenu devienne inférieur ou égal à 20 mgKOH/g.

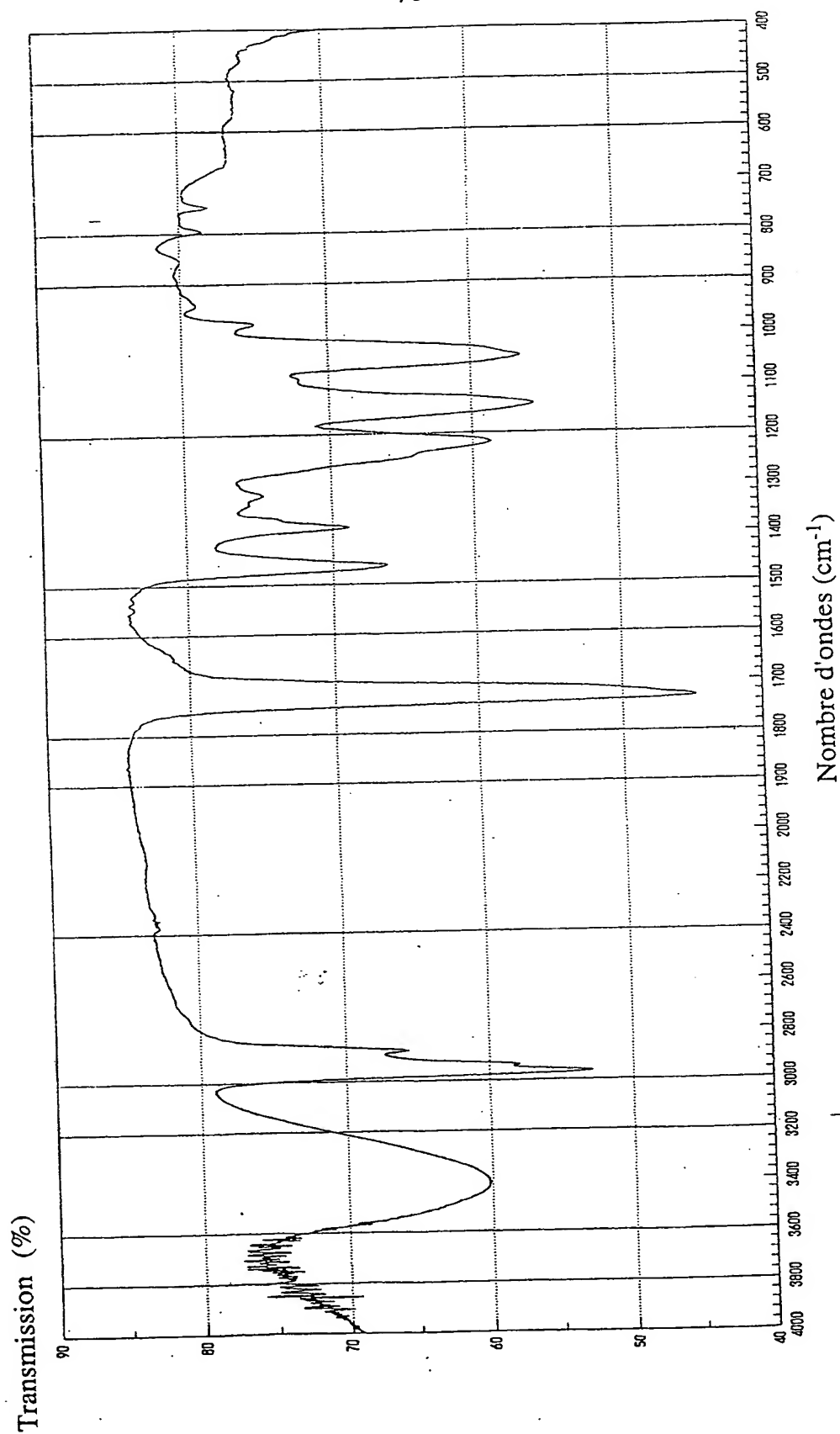


9. Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que l'on effectue la réaction d'addition-estérification de l'acide sur l'ester glycidylique à une température de 110 à 140 °C, en l'absence de catalyseur.

5 10. Procédé conforme à la revendication 8, caractérisé en ce que l'on fait réagir l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque de formule (I) et le monoester glycidylique d'acide alcanoïque de formule (II) en des quantités telles que la proportion des groupes époxy du monoester glycidylique vaille de 0,8 à 1,5 équivalent par équivalent de groupes carboxy de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)alcanoïque.

10 11. Composition durcissable, caractérisée en ce qu'elle comporte un produit d'addition-estérification conforme à la revendication 1 et un agent durcisseur.

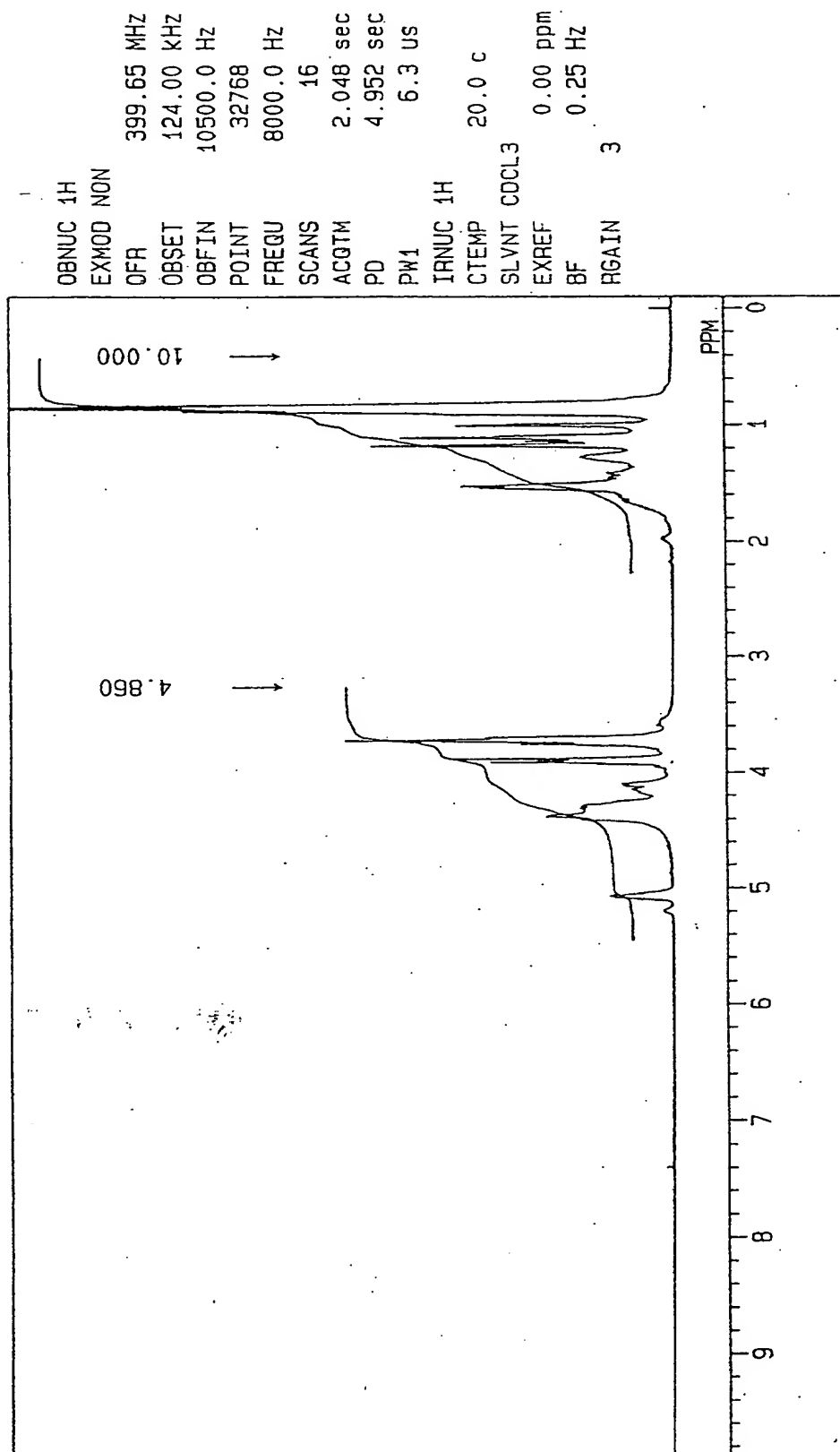
Fig. 1

Résolution :  $4 \text{ cm}^{-1}$ 

Nombre d'intégrations : 16

Fonction d'apodisation : cosinus

Fig. 2



3/3

Fig. 3

